

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑪ **DE 3644371 A1**

⑳ Aktenzeichen: P 36 44 371.9
㉑ Anmeldetag: 24. 12. 86
㉒ Offenlegungstag: 7. 7. 88

⑤ Int. Cl. 4:
C07 C 91/12
C 07 C 93/187
C 08 G 18/32
C 09 D 3/72

Behördeneigentum

DE 3644371 A1

⑦1 Anmelder:
Hoechst AG, 6230 Frankfurt, DE

⑦2 Erfinder:
Lenz, Rüdiger, Dr., 6000 Frankfurt, DE; Walz, Gerd,
Dr., 6200 Wiesbaden, DE; Hönel, Michael, Dr.;
Ziegler, Peter, Dr., 6500 Mainz, DE

⑤4 Aminogruppenhaltige Derivate von 1,3-bissubstituiertem Propanol-2, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung

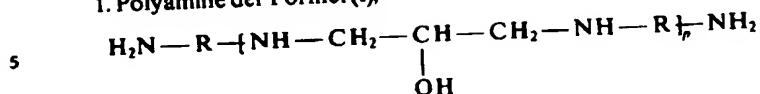
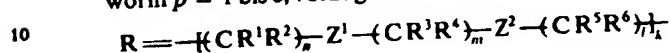
Polyamine auf der Basis von mehrfach Aminogruppen enthaltenden Derivaten des 1,3-bissubstituierten 2-Propanols, wobei diese mindestens eine primäre Aminogruppe und zusätzlich weiter N-basische Gruppierungen enthalten, hergestellt durch Umsetzung von 1,2,3-trisubstituierten Propanverbindungen mit bis-primären Aminen oder mit Monoaminen und bis-primären Aminen.

Die erfindungsgemäßen Polyamine stellen helle bis gelbliche oder gelbe Produkte dar, die bei Raumtemperatur viskose bis hochviskose Flüssigkeiten bilden oder pastös oder wachsig sein können. Sie lassen sich u. a. vorteilhaft als Ausgangsprodukte zur Herstellung von härtbaren, insbesondere wasserdispergierbaren und kataphoretisch abscheidbaren Bindemitteln auf der Basis von Aminourethanen zur Beschichtung von festen Substraten, insbesondere Metallen, verwenden.

DE 3644371 A1

1. Polyamine der Formel (I),

(I)

worin $p = 1$ bis 5, vorzugsweise 1 oder 2, und

Z^1, Z^2 = O, S, NH, N-Alkyl mit bis zu 8 C-Atomen, N-Phenyl, N-Mono-, -Di- oder -Trialkylphenyl mit 1 bis 4 C-Atomen pro Alkylgruppe, einen zweiwertigen Phenylrest, der gegebenenfalls substituiert ist, und/oder eine chemische Bindung,

R^1 bis R^6 = H, CH_3 , C_2H_5 , Phenyl oder Mono-, Di- oder Trialkylphenyl mit 1 bis 4 C-Atomen pro Alkylgruppe,

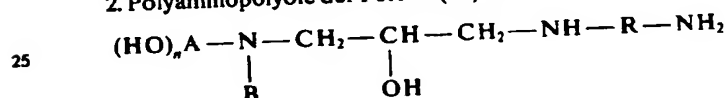
n, m, l = Null bis 12, vorzugsweise 0 bis 6, wobei die Summe aus $n + m + l \geq 2$, vorzugsweise ≥ 4 und

k = 1 bis 6, vorzugsweise 1 bis 3,

bedeutet.

2. Polyaminopolyole der Formel (IV),

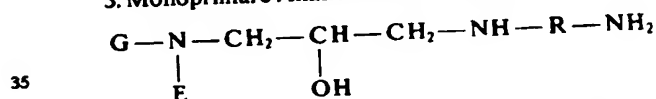
(IV)



worin A = einen linearen oder verzweigten aliphatischen Rest mit 2 bis 5 C-Atomen, $n = 1$ bis 5, vorzugsweise 1 bis 3, B = H, (C_1-C_4) -Alkyl, $(\text{HO})_n\text{A}$ bedeutet und R die Bedeutung wie in der in Anspruch 1 aufgeführten Formel (I) hat.

3. Monoprimäre Amine der Formel (VI),

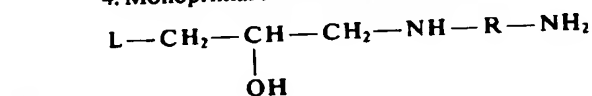
(VI)



worin G = (C_1-C_8) -Alkyl, linear oder verzweigt, (C_5-C_9) -Cycloalkyl, das durch (C_1-C_3) -Alkylgruppen substituiert sein kann, bedeutet, E für H oder G steht und R die Bedeutung wie in der in Anspruch 1 aufgeführten Formel (I) hat.

4. Monoprimäre Amine der Formel (VIII),

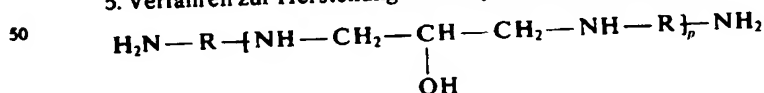
(VIII)



worin L = (C_2-C_8) -Alkoxy, linear oder verzweigt, oder $(\text{C}_5-\text{C}_{15})$ -Acyloxy, vorzugsweise verzweigt, bedeutet und R die Bedeutung wie in der in Anspruch 1 aufgeführten Formel (I) hat.

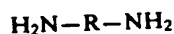
5. Verfahren zur Herstellung von Polyaminen der Formel (I),

(I)

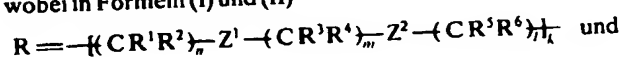


mit $p = 1$ bis 5, vorzugsweise 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man bis-primäre Amine der Formel (II),

(II)



wobei in Formeln (I) und (II)



Z^1, Z^2 = O, S, NH, N-Alkyl mit bis zu 8 C-Atomen, N-Phenyl, N-Mono-, -Di- oder -Trialkylphenyl mit 1 bis 4 C-Atomen pro Alkylgruppe, einen zweiwertigen Phenylrest, der gegebenenfalls

substituiert ist, und/oder eine chemische Bindung,
 R^1 bis R^6 = H, CH_3 , C_2H_5 , Phenyl oder Mono-, Di- oder Trialkylphenyl mit 1 bis 4 C-Atomen pro Alkylgruppe,
 n, m, l = Null bis 12, vorzugsweise 0 bis 6, wobei die Summe aus $n + m + l > 2$, vorzugsweise > 4 und
 k = 1 bis 6, vorzugsweise 1 bis 3,

bedeutet, mit einem Propanderivat der Formel (III),

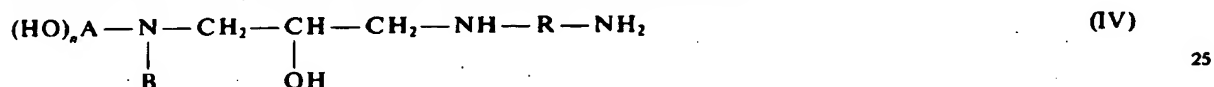


worin X = Halogen, vorzugsweise Cl, oder den p-Toluolsulfonatrest, und

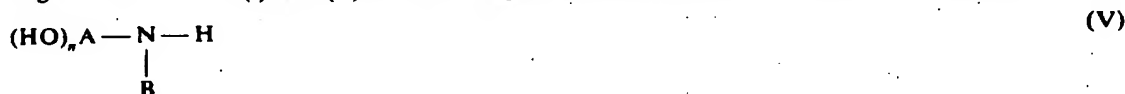
Y^1, Y^2 = gemeinsam eine Epoxyfunktion bilden, oder voneinander verschieden sind und OH für Y^1 und X für Y^2 steht, bedeutet,

umsetzt, wobei die Umsetzung bevorzugt bei erhöhten Temperaturen unter Mitverwendung von inerten organischen Lösungsmitteln, die nicht mit Wasser mischbar sind und deren Siedepunkte vorzugsweise im Bereich von 100 bis 160°C liegen, erfolgt.

6. Verfahren zur Herstellung von Polyaminopolyolen der Formel (IV),

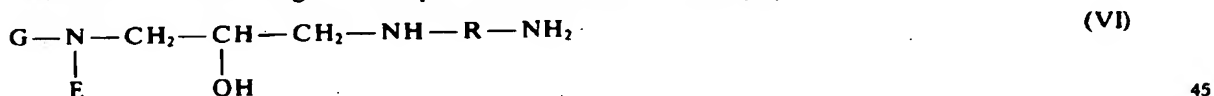


worin A = einen linearen oder verzweigten aliphatischen Rest mit 2 bis 5 C-Atomen, $n = 1$ bis 5, vorzugsweise 1 bis 3, B = H, (C_1-C_4) -Alkyl, $(HO)_n A-$ bedeutet und R die Bedeutung wie in den in Anspruch 5 aufgeführten Formeln (I) oder (II) hat, dadurch gekennzeichnet, daß man Amine der Formel (V),



worin A, B und n die Bedeutungen wie in Formel (IV) haben, mit einem Propanderivat der in Anspruch 5 aufgeführten Formel (III) und anschließend mit einem bis-primären Amin der Formel (II) umsetzt, wobei die Umsetzungen bevorzugt bei erhöhten Temperaturen unter Mitverwendung von inerten organischen Lösungsmitteln, die nicht mit Wasser mischbar sind und deren Siedepunkte vorzugsweise im Bereich von 100 bis 160°C liegen, erfolgen.

7. Verfahren zur Herstellung von monoprimary Aminen der Formel (VI),



worin G = (C_1-C_8) -Alkyl, linear oder verzweigt, (C_5-C_9) -Cycloalkyl, das durch (C_1-C_3) -Alkylgruppen substituiert sein kann, bedeutet, E für H oder G steht und R die Bedeutung wie in den in Anspruch 5 aufgeführten Formeln (I) oder (II) hat, dadurch gekennzeichnet, daß man Amine der Formel (VII),



worin E und G die Bedeutung wie in Formel (VI) haben, mit einem Propanderivat der in Anspruch 5 aufgeführten Formel (III) und anschließend mit einem bis-primären Amin der Formel (II) umsetzt, wobei die Umsetzungen bevorzugt bei erhöhten Temperaturen unter Mitverwendung von inerten organischen Lösungsmitteln, die nicht mit Wasser mischbar sind und deren Siedepunkte vorzugsweise im Bereich von 100 bis 160°C liegen, erfolgen.

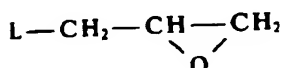
8. Verfahren zur Herstellung von monoprimary Aminen der Formel (VIII),



worin L = (C_2-C_8) -Alkoxy, linear oder verzweigt, oder (C_5-C_{15}) -Acyloxy, vorzugsweise verzweigt, be-

deutet und R die Bedeutung wie in den in Anspruch 5 aufgeführten Formeln (I) oder (II) hat, dadurch gekennzeichnet, daß man bis-primäre Amine der Formel (II) mit einem Propanderivat der Formel (IX),

(IX)



worin L die Bedeutung wie in Formel (VIII) hat, umgesetzt, wobei die Umsetzung bevorzugt bei erhöhten Temperaturen unter Mitverwendung von inerten organischen Lösungsmitteln, die nicht mit Wasser mischbar sind und deren Siedepunkte vorzugsweise im Bereich von 100 bis 160°C liegen, erfolgt.

9. Ausführungsform nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß in den Formeln (I), (II), (IV), (VI) und (VIII) R für einen Rest aus einer Verbindung der Gruppe 1,6-Hexandiamin, dessen Methylgruppen gegebenenfalls zusätzlich durch eine oder zwei Methyl- oder Ethylgruppen substituiert sind, Trimethylhexamethyldiamin, 2-Methylpentandiamin, 2-Ethylbutandiamin, 6,6'-Imino-bis-hexylamin, 4,7-Dioxadecan-1,10-diamin, 4,9-Dioxadecan-1,12-diamin, 4,7,10-Trioxatridecan-1,13-diamin oder Polyoxypropyldiamin mit mittlerem Molgewicht von ca. 200–400 steht und das Propanderivat der Formel (III) Epichlorhydrin bedeutet.

10. Verwendung der Amine der Formeln (I), (IV), (VI) und (VIII) nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4 und 9 oder erhalten nach einem oder mehreren der Ansprüche 5 bis 9 als Ausgangskomponenten zur Herstellung von Bindemitteln auf Basis von Aminourethanen.

Beschreibung

Die Erfindung bezieht sich auf neue Polyamine auf der Basis von mehrfach Aminogruppen enthaltenden Derivaten der 1,3-bis-substituierten Propanols-2, wobei diese mindestens eine primäre Aminogruppe und zusätzlich weitere N-basische Gruppierungen enthalten, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Ausgangsprodukte für härtbare, insbesondere wasserdispergierbare und kataphoretisch abscheidbare Bindemittel auf der Basis von Aminourethanen zur Beschichtung von festen Substraten, insbesondere Metallen.

In der DE-PS 22 52 536 werden selbstvernetzende Bindemittel für die kathodische Elektrottauchlackierung beschrieben, die aus einem Polyurethanharz, das durch Umsetzung von Epoxid-Amin-Addukten, hergestellt aus einer epoxygruppenhaltigen organischen Verbindung mit einem sekundären Amin, und einem teilweise blockierten Polyisocyanat erhalten worden sind. Als Verkappungsmittel werden vorzugsweise primäre aliphatische Alkohole eingesetzt. Die Bindemittel müssen jedoch im allgemeinen bei relativ hohen Einbrenntemperaturen, z. B. 180°C, gehärtet werden. Außerdem liegt nach dem Einbrennen in der Lackschicht immer mindestens eine tertiäre Aminogruppe pro Molekül vor, die die Filmeigenschaften negativ beeinflussen kann. Daher können derartige Produkte nicht generell bei allen gewünschten Lackformulierungen eingesetzt werden.

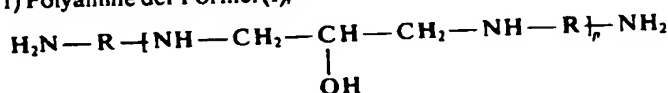
Kathodische Elektrottauchlacke werden auch in der DE-OS 33 11 517 und der DE-OS 33 11 518 beschrieben, bei denen Polyamine mit mindestens zwei primären Aminogruppen mit Epoxidharzen zu Epoxid-Amin-Addukten umgesetzt und die erhaltenen Reaktionsprodukte mit Alkylencarboant unter Bildung von β -Hydroxyurethanen zur Reaktion gebracht werden. Die erhaltenen β -Hydroxyurethane benötigen im allgemeinen zwar niedrigere Härtungstemperaturen als die vorstehend beschriebenen Bindemittel, jedoch ist die Einführung der primären Aminogruppen umständlich und benötigt zusätzliche Verfahrensschritte.

In der europäischen Patentanmeldung 01 19 769 sind verschiedene Möglichkeiten angeführt, tertiäre Aminogruppen in das Grundgerüst eines Harzes einzuführen. Neben der Umsetzung von Epoxyverbindungen mit Aminokomponenten nach verschiedenen Verfahren werden auch solche von α , β -ungesättigte Carboxylgruppen enthaltenden Harzen oder Carboxylgruppen enthaltenden Harzen mit Aminokomponenten beschrieben. Die erhaltenen Verbindungen werden dann mit Alkylencarbonaten zu β -Hydroxyurethangruppen enthaltenden Bindemitteln umgesetzt. Bei der Härtung werden unter Abspaltung von Diolen, die physiologisch nicht unbedenklich sind, Urethan- oder Harnstoffbindungen gebildet. Ein Nachteil der Umsetzung von Epoxidverbindungen mit Ketaminen ist die Einhaltung von wasserfreien Bedingungen bei der Reaktion, um eine vorzeitige Hydrolyse zu vermeiden.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, daß mit Ausgangsverbindungen auf der Basis von mehrfach Aminogruppen enthaltenden Derivaten von 1,3-bissubstituiertem Propanol-2 durch Umsetzung mit modifizierten cyclischen Carbonaten härtbare, insbesondere wasserdispergierbare und kataphoretisch abscheidbare, Bindemittel vom Typ der Aminourethane erhalten werden können, die unerwartet vorteilhafte Eigenschaften besitzen. Diese Bindemittel und daraus hergestellte Lackformulierungen, Lacke und Beschichtungen sowie Verfahren zu ihrer Herstellung unter Verwendung von Polyaminen der vorliegenden Erfindung als Ausgangsprodukte sind Gegenstand der am gleichen Tag eingereichten Patentanmeldung HOE 86/F 318 (Az. P.), auf die hiermit Bezug genommen wird.

Gegenstand der Erfindung sind somit die nachstehend aufgeführten Amine der Formeln (I), (IV), (VI) und (VIII).

1) Polyamine der Formel (I),



(I)

mit $p = 1$ bis 5, vorzugsweise 1 oder 2, hergestellt aus bis-primären Aminen der Formel (II),



wobei in Formeln (I) und (II)



Z^1, Z^2 = O, S, NH, N-Alkyl mit bis zu 8 C-Atomen, N-Phenyl, N-Mono-, -Di- oder -Trialkylphenyl mit 1 bis 4 C-Atomen pro Alkylgruppe, einen zweiwertigen Phenylene, der gegebenenfalls substituiert ist, und/oder eine chemische Bindung,

R^1 bis R^6 = H, CH_3 , C_2H_5 , Phenyl oder Mono-, Di oder Trialkylphenyl mit 1 bis 4 C-Atomen pro Alkylgruppe,

n, m, l = Null bis 12, vorzugsweise 0 bis 6, wobei die Summe aus $n + m + l > 2$, vorzugsweise > 4 und

k = 1 bis 6, vorzugsweise 1 bis 3

bedeutet, durch Reaktion mit einem Propanderivat der Formel (III),

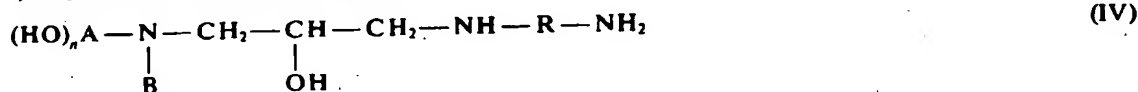


worin X = Halogen, vorzugsweise Cl, oder den p-Toluolsulfonatrest, und Y^1, Y^2 = gemeinsam eine Epoxyfunktion bilden, oder voneinander verschieden sind und OH für Y^1 und X für Y^2 steht, bedeutet.

Bevorzugte Amine der Formel (II) sind Ethylendiamin, 1,3-Propylendiamin, 1,2-Propylendiamin, 1,4-Butandiamin, 1,5-Pentandiamin, N,N'-Dimethyl-N,N'-bis(aminopropyl)-ethylendiamin, N-Methyldipropylentriamin, besonders bevorzugt sind 1,6-Hexandiamin, dessen Methylengruppen zusätzlich durch eine oder zwei Methyl- oder Ethylgruppen substituiert sein können wie z. B. Trimethylhexamethylendiamin, 2-Methylpentandiamin oder 2-Ethylbutandiamin, sowie 6,6'-Imino-bis-hexylamin, 4,7-Dioxadecan-1,10-diamin, 4,9-Dioxadecan-1,12-diamin, 4,7,10-Trioxatridecan-1,13-diamin, Polyoxypropylendiamin (vorzugsweise mit mittlerem Molgewicht von ca. 200–400), ferner können Diethylentriamin, Dipropylentriamin sowie höhere homologe Polyamine, wie z. B. Pentaethylenhexamin eingesetzt werden.

Besonders bevorzugtes Propanderivat der Formel (III) ist Epichlorhydrin.

2) Polyaminopolyole der Formel (IV),



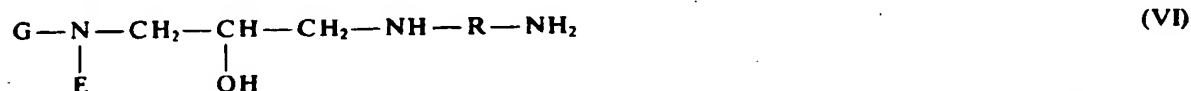
worin A = einen linearen oder verzweigten aliphatischen Rest mit 2 bis 5 C-Atomen, $n = 1$ bis 5, vorzugsweise 1 bis 3, B = H, (C_1-C_4) -Alkyl, $(\text{HO})_n\text{A}$ = bedeutet und R die Bedeutung wie in Formel (I) oder (II) hat, hergestellt durch Reaktion eines Amins der Formel (V),



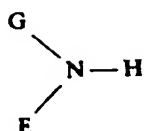
worin A, B und n die Bedeutungen wie in Formel (IV) haben, mit einem Propanderivat der Formel (III) und anschließende Umsetzung mit einem bis-primären Amin der Formel (II).

Bevorzugte Amine der Formel (V) sind Monoethanolamin, Diethanolamin, Mono-, Di-(n oder iso)propanolamin, Neopentanolamin, Methylethanolamin, 2-(2-Aminoethoxy)-ethanol, 3-Amino-propyl-trialkoxysilan (alkoxy = methoxy-, ethoxy-, tridecyloxy-), 2-Amino-2-hydroxy-methyl-1,3-propandiol.

3) Monoprimäre Amine der Formel (VI),

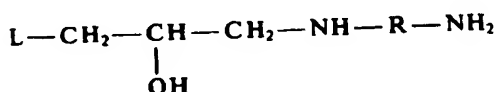


worin G = (C_1-C_8) -Alkyl, linear oder verzweigt, (C_5-C_9) -Cycloalkyl, das durch (C_1-C_3) -Alkylgruppen substituiert sein kann, bedeutet, E für H oder G steht und R die Bedeutung wie in Formel (I) oder (II) hat, hergestellt durch Reaktion eines Amins der Formel (VII),



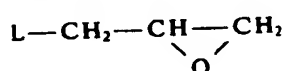
(VII)

5 worin E und G die Bedeutung wie in Formel (VI) haben, mit einem Propanderivat der Formel (III) und anschließende Umsetzung mit einem bis-primären Amin der Formel (II).
4) Monoprimäre Amine der Formel (VIII),



(VIII)

15 worin L = (C₂-C₈)-Alkoxy, linear oder verzweigt, oder (C₅-C₁₅)-Acyloxy, vorzugsweise verzweigt, bedeutet und R die Bedeutung wie in Formel (I) oder (II) hat, hergestellt durch Reaktion eines bis-primären Amins der Formel (II) mit einem Propanderivat der Formel (IX),



(IX)

20 worin L die Bedeutung wie in Formel (VIII) hat.
Besonders bevorzugte Verbindungen der Formel (IX) sind Versäureglycidylester und 2-Ethylhexylglycidylether.

25 Gegenstand der Erfindung sind ferner Verfahren zur Herstellung der vorstehend beschriebenen Amine der Formeln (I), (IV), (VI) und (VIII) aus den vorstehend bereits jeweils angegebenen Ausgangsverbindungen durch entsprechende Umsetzungen nach üblichen Methoden. Diese beinhalten im wesentlichen ein Vermischen der Ausgangskomponenten in einem geeigneten Reaktionsgefäß, vorzugsweise unter Mitverwendung von inerten Lösungsmitteln, gegebenenfalls unter Ausschluß von Luftsauerstoff, und deren Reaktion vorzugsweise bei erhöhter Temperatur, gegebenenfalls unter Mitverwendung von Katalysatoren, gegebenenfalls bis zum Verschwinden charakteristischer Reaktionen von Ausgangskomponenten, wie z. B. der Epoxidreaktion, und/oder bis zum Erreichen der erforderlichen bzw. gewünschten Aminzahl im Endprodukt, deren Ermittlung in üblicher Weise durch Perchlorsäuretitration erfolgen kann. Die Aufarbeitung des Reaktionsansatzes erfolgt unter Eliminierung von Nebenprodukten, z. B. durch Filtration, Extraktion und/oder Destillation, sowie gegebenenfalls unter Entfernung von Lösungsmitteln sowie von überschüssigen Ausgangskomponenten. Letztere lassen sich häufig vorteilhaft destillativ entfernen unter Erhitzen des Endproduktes unter Vakuum auf geeignete Sumpftemperaturen.

40 Eine bevorzugte Verfahrensvariante bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Polyamine besteht darin, daß man die Umsetzung der Ausgangsamine insbesondere mit den Propanderivaten der Formel (III) unter Zusatz von inerten organischen Lösungsmitteln, deren Siedepunkte bei Normaldruck vorzugsweise im Bereich von 100 bis 160°C liegen und die nicht mit Wasser mischbar sind, bei erhöhten Temperaturen durchführt. Bevorzugte inerte Lösungsmittel sind z. B. nicht-wassermischbare Alkohole, vorzugsweise n-Butanol, oder insbesondere Alkylbenzole, wobei Toluol besonders bevorzugt ist. Die Umsetzung verläuft dabei unter fortlaufendem Rühren in einem Zweiphasensystem, dessen wäßrige Phase im wesentlichen aus konzentrierter Natronlauge besteht. Die Vorteile dieser Verfahrensweise bestehen u. a. darin, daß das Reaktionsgemisch keine Überhitzung erleidet, daß bei der Aufarbeitung des Umsetzungsproduktes das eingesetzte und auch das bei der Reaktion entstandene Wasser durch azeotrope Destillation entfernt werden kann und daß z. B. beim Einsatz von Epichlorhydrin das entstandene NaCl sich leicht durch Filtration von der organischen Lösung des Umsetzungsproduktes abtrennen läßt. Schließlich lassen sich die inerten organischen Lösungsmittel unschwer durch Destillation unter Vakuum aus dem Umsetzungsprodukt entfernen.

50 Die erfindungsgemäßen Polyamine stellen im allgemeinen helle bis gelbliche oder gelbe Produkte dar, die bei Raumtemperatur viskose bis hochviskose Flüssigkeiten bilden oder pastös oder wachsig sein können. Ein weiteres wesentliches Eigenschaftsmerkmal der Produkte ist ihre Aminzahl. Letztere ist z. B. bei der Verwendung der Polyamine zur Herstellung von Aminourethanen von Bedeutung.

55 Die erfindungsgemäßen Amine der Formeln (I), (IV), (VI) und (VIII) lassen sich einzeln oder als Gemische vorteilhaft als Ausgangsprodukte zur Herstellung von Bindemitteln auf Basis von Aminourethanen verwenden, insbesondere von härtbaren Bindemitteln, vorzugsweise von in Wasser dispergierbaren und kataphoretisch abscheidbaren härtbaren Bindemitteln, die vorteilhaft zur Beschichtung von festen Substraten verwendet werden können, insbesondere von metallischen Formkörpern, vorzugsweise von Stahlblech und von zinkphosphatiertem Stahl.

60 Gegenstand der Erfindung ist daher auch die Verwendung der Amine der Formeln (I), (IV), (VI) und (VIII) als Ausgangskomponenten zur Herstellung von Bindemitteln auf Basis von Aminourethanen.
Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele näher erläutert.

65 A) Aminherstellung

Beispiel 1

Herstellung von technischem 1,3-Bis-(6-aminohexyl)amino-2-propanol (Polyamingemisch der Formel (I), mit $R = -(CH_2)_6-$ und $p = 1$ sowie Anteilen mit $p = 2$ als Nebenprodukt)

In eine Mischung aus 2325 g (20 Mol) Hexamethyldiamin, 2 l Toluol und 410 g (5,1 Mol) 50%iger wäßrige Natronlauge tropft man unter Stickstoffatmosphäre in einem Rührreaktor bei 37 bis 42°C 463 g (5 Mol) Epichlorhydrin, was bei Eiswasserkühlung etwa 2 Stunden dauert. Man läßt 1,5 Stunden bei höchstens 45°C und 20 Minuten bei 55°C nachrühren. Dann kreist man das Wasser azeotrop aus und filtriert nach Zusatz von 5 g Celite bei etwa 95°C von ausgefallenem Kochsalz ab. Aus dem Filtrat werden Toluol, dann bei 20 Torr bis zu einer Sumpftemperatur von 150°C das überschüssige Hexamethyldiamin abdestilliert. Der Rückstand, der erst unterhalb 100°C der Luft ausgesetzt werden sollte, ist eine hellgelbliche Schmelze, die beim Abkühlen auf Raumtemperatur zu einem weißlichen Festkörper erstarrt und das gewünschte obengenannte Polyamingemisch der Formel (I) darstellt.

Ausbeute: 1260 g (= 87% d. Theorie, bezogen auf Epichlorhydrin).

Schmelzbereich: 50–53°C

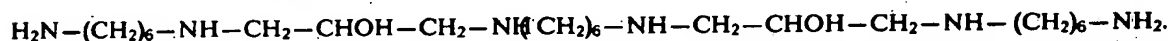
Aminzahl: 782 mg KOH/g (berechnet: 779).

Ermittlung der Produktverteilung

Es werden Hexamethyldiamin und die Endprodukte aus den Beispielen 1 und 2 jeweils mit überschüssigem Ethylencarbonat umgesetzt. Die resultierenden Bis-hydroxyurethane werden durch Gelpermeationschromatographie analysiert mit folgendem Ergebnis:

Das Endprodukt aus Beispiel 1 besteht aus

- 7 Gew.-% Hexamethyldiamin,
- 70 Gew.-% Verbindung der Formel (I) mit $R = -(CH_2)_6-$ und $p = 1$,
- 23 Gew.-% einer höhermolekularen Substanz, die dem Molgewicht nach der Verbindung der Formel (I) mit $R = -(CH_2)_6-$ und $p = 2$ entspricht, nämlich



Das umkristallisierte Endprodukt aus Beispiel 2 besteht zu praktisch 100 Gew.-% aus dem Polyamin der Formel (I) mit $R = -(CH_2)_6-$ und $p = 1$.

Beispiel 2

Herstellung von reinem 1,3-Bis-(6-aminohexyl)amino-2-propanol (Polyamin der Formel (I), mit $R = -(CH_2)_6-$ und $p = 1$)

Analog der Vorschrift in Beispiel 1 werden 2352 g (20 Mol) Hexamethyldiamin mit 82 g (1,05 Mol) 50%iger Natronlauge und 92,6 g (1 Mol) Epichlorhydrin umgesetzt. Man erhält 275 g Rohprodukt (Ausbeute = 95,5% der Theorie), das man aus Ethylacetat mit 10% Ethanol zum reinen Polyamin der oben genannten Formel (I) umkristallisiert.

Schmelzpunkt: 53–55°C; Aminzahl: 780 mg KOH/g.

Elementaranalyse für $C_{15}H_{36}N_4O$ (Molgew. = 288,48):

ber.: C 62,45% H 12,58% N 19,42%
gef.: C 62,7% H 13,0% N 19,5%

Beispiel 3

Herstellung einer Polyaminmischverbindung der Formel (I), mit $R = -(CH_2)_6-$ und $C_6H_9(CH_3)_3-$, $p = 1-2$, (Formalbezeichnung: Trimethylhexyl-1,3-bis-(6-aminohexyl)amino-2-propanol)

In der in Beispiel 1 beschriebenen Apparatur werden zu einer Mischung aus 1162 g (10 Mol) Hexamethyldiamin, 1582 g (10 Mol) Trimethylhexamethyldiamin, 1,5 l Toluol und 410 g (5,1 Mol) 50%iger Natronlauge analog der Vorschrift in Beispiel 1 unter Stickstoff 463 g (5 Mol) Epichlorhydrin getropft. Die Umsetzung wird wie in Beispiel 1 beschrieben durchgeführt, jedoch wird der Aminüberschuß bis zu einer Sumpftemperatur im Reaktionsgemisch von 175°C bei 20 Torr abdestilliert. Der Rückstand bildet eine bei Raumtemperatur weißliche, trüb werdende und leicht dickflüssige Schmelze mit einer Aminzahl von 680 mg KOH/g. Die Aminzahl entspricht der Theorie für das gewünschte Reaktionsprodukt. Die Ausbeute beträgt 1485 g (= 90% d. Theorie).

Beispiel 4

Herstellung einer Polyaminmischverbindung der Formel (I), mit $R = -(CH_2)_6-$, $-C_6H_9(CH_3)_3-$ und $-(CH_2)_6NH(CH_2)_6-$, $p = 1-2$

Die Herstellung erfolgt analog Beispiel 3, jedoch unter zusätzlicher Mitverwendung von 6,6'-Iminobishexylamin.

In der Apparatur und nach der Vorschrift von Beispiel 1 wird unter Stickstoff eine Mischung aus 344 g (1,6 Mol) 6,6'-Iminobishexylamin, 92,9 g (0,8 Mol) Hexamethylendiamin und 126,5 g (0,8 Mol) Trimethylhexamethylendiamin in 300 ml Toluol und 66 g (0,82 Mol) 50%iger Natronlauge mit 74 g (0,8 Mol) Epichlorhydrin umgesetzt. Die Umsetzung wird wie in Beispiel 1 beschrieben durchgeführt und der Aminüberschuß bis 180°C Sumpftemperatur bei 20 Torr abdestilliert. Es wird eine bei Raumtemperatur zähflüssige Masse als Reaktionsprodukt erhalten, die außer der gewünschten Polyaminmischverbindung noch den nicht umgesetzten Anteil an 6,6'-Iminobishexylamin enthält, der jedoch die erfindungsgemäße Verwendung des Produkts nicht beeinträchtigt.

Ausbeute: 431 g (= 86,5% d. Theorie)

Aminzahl: 705 mg KOH/g (berechnet: 720).

Beispiel 5

Herstellung von 1,3-Bis-(methyl-6-aminohexyl)amino-2-propanol (Polyamingemisch der Formel (I), mit $R = -C_5H_9(CH_3)-$, $p = 1-2$)

Analog Beispiel 1 werden 2325 g (20 Mol) 2-Methylpentamethylendiamin in 1,5 l Toluol mit 463 g (5 Mol) Epichlorhydrin in Gegenwart von 410 g (5,1 Mol) 50%iger wäßriger Natronlauge umgesetzt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels und des überschüssigen Amins erhält man das gewünschte Reaktionsprodukt als blaßgelbes Öl.

Ausbeute: 1300 g (= 89% d. Theorie)

Aminzahl: 783 mg KOH/g (berechnet: 779).

Beispiel 6

Herstellung von 3-(6-Aminoethyl)amino-2-hydroxypropyl-(2,2-dimethylundecanoat) (Polyamin der Formel (VIII), mit $R = -(CH_2)_6-$, $L = (C_{10}-C_{15})$ -Acyloxy, verzweigt)

In einer Rührapparatur wie in Beispiel 1 beschrieben tropft man unter Stickstoffatmosphäre zu 290 g (2,5 Mol) Hexamethylendiamin in 300 ml Toluol bei etwa 50°C 130 g (0,5 Mol gemäß Epoxidgehalt) handelsübliches Cardura E 10 (= Glycidylester der handelsüblichen Versatic-[hauptsächlich 2,2-Dimethylundecan-]Säure) und rührt das Gemisch unter Fortsetzung der Umsetzung bei max. 70°C noch solange nach, bis die Epoxidbestimmung negativ ist. Nach Abdestillieren von Lösungsmittel und Aminüberschuß (Sumpftemperatur bis 150°C bei 20 Torr) werden 185 g (= 98% der Theorie) des gewünschten Reaktionsproduktes als gelbliches Öl erhalten.

Aminzahl: 305 mg KOH/g (berechnet: 298).

Beispiel 7

Herstellung einer Polyaminmischverbindung der Formel (VIII), mit $R = -(CH_2)_6-$, $-C_6H_9(CH_3)_3-$, $L = (C_{10}-C_{15})$ -Acyloxy, verzweigt

Analog Beispiel 6 tropft man unter Stickstoffatmosphäre zu einer Mischung aus 290 g (2,5 Mol) Hexamethylendiamin, 360 g (2,5 Mol) Trimethylhexamethylendiamin und 600 ml Toluol bei etwa 50°C 260 g (1 Mol) Cardura E 10 und rührt das Gemisch unter Fortsetzung der Umsetzung bei max. 70°C noch solange nach, bis die Epoxidbestimmung negativ ist. Nach Abdestillieren von Lösungsmittel und Aminüberschuß (Sumpftemperatur bis 175°C bei 20 Torr) werden 396 g (= prakt. 100% der Theorie) des gewünschten Reaktionsproduktes als gelbliches Öl erhalten.

Aminzahl: 289 mg KOH/g (berechnet: 283).

Beispiel 8

Herstellung von 3-(Methyl-6-aminoethyl)amino-2-hydroxypropyl-(2,2-dimethylundecanoat) (Polyamin der Formel (VIII), mit $R = -C_5H_9(CH_3)-$, $L = (C_{10}-C_{15})$ -Acyloxy, verzweigt)

Analog Beispiel 6 werden 290 g (2,5 Mol) 2-Methylpentamethylendiamin in 300 ml Toluol mit 130 g (0,5 Mol) Cardura E 10 umgesetzt. Man erhält das gewünschte Reaktionsprodukt als gelbliches Öl.

Ausbeute: 183 g (= 97% der Theorie)

Aminzahl: 303 mg KOH/g (berechnet: 298).

Beispiel 9

Herstellung von N-[3-(6-Aminoethyl)amino-2-hydroxy]propyl-iminodiethanol (Polyaminopolyol der Formel (IV), mit $R = -(CH_2)_6-$, $A = -(CH_2)_2-$, $n = 1$, $B = -C_2H_4OH$)

In einer Rührapparatur unter Stickstoffatmosphäre tropft man zu 420,6 g (4 Mol) Diethanolamin in 240 g Isopropanol bei 33–37°C 185,2 g (2 Mol) Epichlorhydrin und hält anschließend das Reaktionsgemisch so lange

bei dieser Temperatur, bis der Epoxidgehalt auf 0 abgesunken ist. Die Aminzahl darf dabei nicht unter 175 mg KOH/g sinken. Das resultierende Umsetzungsprodukt dient als "Vorprodukt" und wird in einer Rührapparatur unter Stickstoffatmosphäre in eine Mischung aus 1392 g (12 Mol) Hexamethyldiamin, 1 l Toluol und 160 g (2 Mol) 50%iger wäßriger Natronlauge bei 38–42°C getropft. Nach beendeter Umsetzung destilliert man Isopropanol/Wasser, dann Isopropanol/Toluol bis zur Siedetemperatur des Toluols aus, filtriert von ausgeschiedenem NaCl ab und entfernt dann das restliche Toluol und den Aminüberschuß durch Destillation bis zu einer Sumpftemperatur von 150°C bei 20 Torr. Es verbleiben 982 g (= 88,6% der Theorie) des gewünschten Reaktionsproduktes als gelbes Öl.

Aminzahl: 590 mg KOH/g (berechnet: 607).

Beispiel 10

Herstellung eines Polyaminopolyols der Formel (IV), mit $R = -(CH_2)_6-$, $-C_6H_9(CH_3)_3-$, $A = -(CH_2)_2-$, $n = 1$, $B = -C_2H_4OH$

Analog Beispiel 9 tropft man das "Vorprodukt" aus Beispiel 9 zu einem Gemisch aus 696 g (6 Mol) Hexamethyldiamin und 948 g (6 Mol) Trimethylhexamethyldiamin in 1 l Toluol und 160 g (2 Mol) 50%iger Natronlauge in der entsprechenden Vorlage bei 38–42°C. Das Reaktionsgemisch wird wie in Beispiel 9 beschrieben aufgearbeitet und schließlich bis zu einer Sumpftemperatur von 175°C bei 20 Torr destilliert. Man erhält 977 g (= 82% der Theorie) des gewünschten Reaktionsproduktes als orangefarbenes Öl.

Aminzahl: 535 mg KOH/g (berechnet: 564).

Beispiel 11

Herstellung von N-[3-(Methyl-6-aminohexyl)amino-2-hydroxy]-propyliminodiethanol (Polyaminopolyol der Formel (IV), mit $R = -C_5H_9(CH_3)-$, $A = -(CH_2)_2-$, $n = 1$, $B = -C_2H_4OH$)

Analog Beispiel 9 tropft man das "Vorprodukt" aus Beispiel 9 zu einem Gemisch aus 1392 g (12 Mol) 2-Methylpentamethyldiamin in 1 l Toluol und 160 g (2 Mol) 50%iger Natronlauge in der entsprechenden Vorlage bei 38–42°C und verfährt weiter wie in Beispiel 9 beschrieben. Man erhält schließlich 985 g (= 89% der Theorie) des gewünschten Reaktionsproduktes als gelbes Öl.

Aminzahl: 593 mg KOH/g (berechnet: 607).

Beispiel 12

Herstellung von 2-[3-(6-Aminoethyl)amino-2-hydroxy]propyl-2-hydroxymethyl-1,3-propandiol (Polyaminopolyol der Formel (IV), mit $R = -(CH_2)_6-$, $B = H$, $A =$ verzweigtes C_4 -Alkyl, $n = 3$)

121,2 g (1 Mol) Trispuffer (= Tris-(hydroxymethyl)-methanamin) werden in 400 g Methanol unter Rückfluß gekocht und dabei innerhalb von 30 Minuten mit 92,5 g (1 Mol) Epichlorhydrin versetzt. Man läßt noch ca. 50 Minuten bei 60°C nachrühren, bis die Epoxidbestimmung den Wert 0 ergibt, die Aminzahl aber nicht unter 90 mg KOH/g fällt. Das resultierende Umsetzungsprodukt dient als "Vorprodukt" und wird in einer Rührapparatur unter Stickstoffatmosphäre in eine Mischung aus 696 g (6 Mol) Hexamethyldiamin und 40 g (1 Mol) Natriumhydroxid in 300 ml Methanol bei 38–42°C getropft. Anschließend destilliert man das Methanol ab, setzt 600 ml Toluol zu und destilliert das Reaktionswasser azeotrop ab. Danach wird von ausgefallenem NaCl abfiltriert und das Toluol und der Aminüberschuß werden destillativ entfernt (Sumpftemperatur bis 150°C bei 20 Torr). Es verbleiben 230 g (= 78% der Theorie) des gewünschten Reaktionsproduktes als gelbliches Öl.

Aminzahl: 560 mg KOH/g (berechnet: 574).

Beispiel 13

Polyaminopolyol der Formel (IV), mit $R = -(CH_2)_6-$, $C_6H_9(CH_3)_3-$, $B = H$, $A =$ verzweigtes C_4 -Alkyl, $n = 3$

Analog Beispiel 12 tropft man das "Vorprodukt" aus Beispiel 12 zu dem vorgelegten Gemisch aus 348 g (3 Mol) Hexamethyldiamin und 474 g (3 Mol) Trimethylhexamethyldiamin in 40 g (1 Mol) Natriumhydroxid in 300 ml Methanol. Nach Aufarbeitung des Reaktionsgemisches analog Beispiel 12 und Destillation bis zu einer Sumpftemperatur von 175°C bei 20 Torr verbleiben 249 g (= 79% der Theorie) des gewünschten Reaktionsproduktes als gelbliches Öl.

Aminzahl: 528 mg KOH/g (berechnet: 536).

Beispiel 14

2 Herstellung von 2-[3-(Methyl-6-aminoethyl)amino-2-hydroxy]-propyl-2-hydroxymethyl-1,3-propandiol

(Polyaminopolyol der Formel (IV), mit $R = -C_5H_9(CH_3)-$, $B = H$, $A =$ verzweigtes C_4 -Alkyl, $n = 3$)

Analog Beispiel 12 tropft man das "Vorprodukt" aus Beispiel 12 zu dem vorgelegten Gemisch aus 696 g (6 Mol) 2-Methylpentamethyldiamin in 40 g (1 Mol) NaOH in 300 ml Methanol. Nach Aufarbeitung des

OS 36 44 371

Reaktionsgemisches analog Beispiel 12 und Destillation bis zu einer Sumpftemperatur von 150°C bei 20 Torr verbleiben 235 g (= 80% der Theorie) des gewünschten Reaktionsproduktes als gelbliches Öl.
Aminzahl: 562 mg KOH/g (berechnet: 574).

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65